

## ESRによる酢酸'塩の放射線分解および生成メチルラジカルの常磁性緩和に関する研究

著者	久保田 省三
号	384
発行年	1974
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/23794">http://hdl.handle.net/10097/23794</a>



## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

E S R スペクトルから得られる超微細結合定数および $g$ 因子は、常磁性物質の構造、電子状態に詳細な知見を与える。一方、常磁性緩和時間および緩和機構は、常磁性物質の運動状態、周囲との相互作用を反映しているので、それらについての研究は、超微細結合定数および $g$ 因子とは異なった情報をもたらす。

従来、溶液中のフリーラジカルの緩和機構に関する研究は多くなされている。しかし、固体中のフリーラジカルについては少ない。

本研究は主として、アルカリ金属酢酸塩の放射線分解によって生成するメチルラジカルの常磁性緩和時間、吸収線形および線巾について詳細な検討を行い、緩和機構についての考察を行った。また、酢酸塩の  $77^{\circ}\text{K}$  における放射線分解生成物の E S R による研究はいくつかの塩についてなされているが、系統的な研究は少ないので、合せて検討を行った。

### 第 2 章 $\gamma$ 線被照射酢酸塩の E S R

アルカリ金属およびアルカリ土類金属酢酸塩の  $77^{\circ}\text{K}$  における放射線分解生成物として、メチルラジカル、 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COO}^-$ 、 $\text{CO}_2^-$  および molecular anion が確認された。また、molecular anion の安定性に関して、周期律表第 4 列までと、第 5 列以上の金属塩では異なったふるまいを示すことがみられた。即ち、周期律表第 4 列迄の金属塩はメチルラジカルを生ずるが、第 5 列以上ではメチルラジカルの生成がみられず、molecular anion が安定に観測される。但し、Cs 塩では molecular anion が観測されず、Li 塩では molecular anion とメチルラジカルの両者が観測される。

フリーの酢酸および周期律表第 5 列以上の金属酢酸塩が molecular anion を与え、イオン半径の小さな金属イオンを有する酢酸塩がメチルラジカルを生ずることは、これら金属イオンが C—C 結合の開裂のしやすさに関与しているといえる。

一方、Cs イオンのように電子親和力が小さい場合には、無水塩でもメチルラジカルが安定に観測されるが、他の小さなイオン半径を有する無水塩においては、メチルラジカルが観測されなかった。このことは、水和カチオンがメチルラジカルの安定化に寄与していることを示唆している。

メチルラジカルの超微細分裂定数は host crystal に依存し、その大きさは  $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$  塩の順に減少することがみられた (表 1)。この超微細分裂定数の変化は、メチルラ

ジカルと *host crystal* 中の *site* との間の電荷移動型の相互作用によって説明でき、その際、メチルラジカルは電子供与体として働いていると解釈される。メチルラジカルは比較的大きな電子親和力を有するにもかかわらず、これらの系において電子供与体として働いているのは、アルカリ金属イオンのより大きな電子親和力によるものであろう。Cs 塩以外の無水塩ではメチルラジカルが観測されないことは、両者間で電荷移動反応がおきてしまうためと推定される。結晶水が存在する場合、カチオンは結晶水酸素、カルボキシル基酸素によって完全にとり囲まれ、両者間の相互作用は著しく弱められていると考えられる。このことは、線巾から推定される金属イオンの超微細分裂は非常に小さいことから明らかで、メチルラジカルから移動した不対電子密度はこれら金属イオンとの間に介在する原子に分布していると考えられる。

メチルラジカルの吸収線形は、Li, Na および K 塩中ではガウス型であり、Cs 塩（無水）中では、ローレンツ型であった。一方、いずれの系においても三ケのプロトンは磁氣的に等価であることが ESR スペクトルから明らかである。よって、Li, Na および K 塩中のメチルラジカルは結晶格子中で、三回軸についての回転は比較的自由であるが、分子の反転は束縛されており、Cs 塩中のメチルラジカルは比較的自由な運動が許されていると考えられる。

極低温における  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{D}_2\text{O}$  結晶中のメチルラジカルは、通常の *binomial ratio* でなく、ほぼ等強度の *quartet line* を示すことが観測された。これはメチルラジカルが全て最低回転準位にあるとすれば、波動関数の対称性から解釈できる。

### 第 3 章 酢酸塩中のメチルラジカルの常磁性緩和

アルカリ金属酢酸塩結晶中のメチルラジカルについて、連続波飽和法を用いて、マイクロ波飽和特性を求めた。図 1 から明らかなように、メチルラジカルの飽和特性は *host crystal* に著しく依存することがみられた。Li 塩中のメチルラジカルは非常に飽和し易いのに対し、Cs 塩中のメチルラジカルは著しく飽和し難い。

実測の飽和曲線と理論曲線との比較から求めた Castner のパラメーターを用いて、各メチルラジカルの *spin packet* 線巾を計算した。Li および Na 塩中のメチルラジカルの *spin packet* は超微細構造に依存し、スペクトルの中心から遠い吸収ほど *spin packet* 線巾が広いことがわかった。一方、K 塩中のメチルラジカルについては実験誤差内で等しい。このような *spin packet* 線巾の超微細構造依存性は Kivelson らの理論によって説明できる。即ち、Li および Na 塩中のメチルラジカルは比較的自由な分子運動が束縛されているために、分子内超微細相互作用の異方性項による線巾の広がりが生じていると考えられる。

表 2 に図 1 のマイクロ波飽和曲線から求めたメチルラジカルの緩和時間を示した。これらの特

徴をまとめると次のようになる。

- 1)  $(T_1, T_2)$  ;  $Li > Na \approx K > Cs$  塩
- 2)  $T_1$  ;  $Li > Na \approx K > Cs$  塩
- 3)  $T_2$  ;  $Li < Na \approx K > Cs$  塩
- 4)  $T_1 / T_2$  ;  $Li$  塩  $\approx 10^4$   
 $Na, K, Cs$  塩  $\approx 1$

このような常磁性緩和時間の変化を生ずる原因として、どのような緩和機構が有効であるかを検討した。

- a)  $T_1, T_2$  の  $\gamma$  線照射量の依存性がみられない。
- b)  $g$  値の異方性は小さい。
- c) 結晶水の重水置換は緩和時間に変化をもたらさない。
- d) 金属イオン上のスピン密度は小さい。
- e) spin packet 線巾、言い換えると  $T_2$  値に超微細構造依存性がみられる場合がある。

上記のことから、 $Li, Na$  および  $K$  塩中のメチルラジカルの緩和機構としては、分子内超微細相互作用の異方性項が分子運動によって変調されることによる寄与が最も大きいと結論された。分子内超微細相互作用による緩和機構では、分子運動の相関時間を  $\tau_c$  としたとき、 $\tau_c \ll \omega^{-1}$  領域では  $T_1 = T_2$ 、 $\tau_c \gg \omega^{-1}$  では  $T_1 > T_2$  であることが導かれる。理論的に求めた  $T_1, T_2$  と  $\tau_c$  の関係から、 $Li$  塩中のメチルラジカルでは  $\tau_c = 10^{-8} \sim 10^{-9}$  秒の領域にあることが求められた。また、 $Na$  塩中では、 $\tau_c \gtrsim 10^{-11}$  秒、 $K$  塩の場合は  $\tau_c \approx 10^{-11}$  秒であることが推定される。

一方、 $Cs$  塩中のメチルラジカルはローレンツ型吸収線形を示し、 $T_1 = T_2$  であることから他の塩の場合より自由な運動を行っており、 $\tau_c < 10^{-11}$  秒であると考えられる。

緩和時間から推定される分子運動の自由度に対する傾向は、等方性プロトン超微細分裂定数の変化から予想した傾向と一致している。

ここで興味ある点は  $Cs$  塩中のメチルラジカルが極めて短い  $T_1, T_2$  を有することである。このような短い緩和時間は  $Li, Na$  および  $K$  塩中のメチルラジカルと同じ緩和機構では説明できない。この場合は無水塩であり、メチルラジカルは結晶格子内で比較的自由な運動を行っていることが吸収線形から明らかであるから、メチルラジカルは近傍にある二ヶ以上の  $Cs$  イオンと超微細相互作用をもつと予想される。このような超微細相互作用のメチルラジカルの運動による時間変動は有効な緩和機構として寄与しうるであろう。フリーラジカルにおいて、 $(8 \sim 9) \times 10^{-8}$  秒と極端に短い  $T_1, T_2$  を有する例は今迄になく、上記に述べた  $Cs$  イオンによ

る超微細分裂の時間変動が主要な緩和機構として寄与していると考えられる。

#### 第4章 総括(略)

表1 アルカリ金属酢酸塩中のメチルラジカルのESRパラメーター

Host crystal	hfs constant	Line width	Line shape
$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21.8 <sup>G</sup>	2.5~3.0 <sup>G</sup>	G
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	22.4	2.8~3.2	G
$\text{CH}_3\text{COOK} / \text{H}_2\text{O}$	22.8	2.4~2.8	G
$\text{CH}_3\text{COOCs} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $x < 0.5$ )	23.3	0.7~0.8	L

G ; Gaussian      L ; Lorentzian

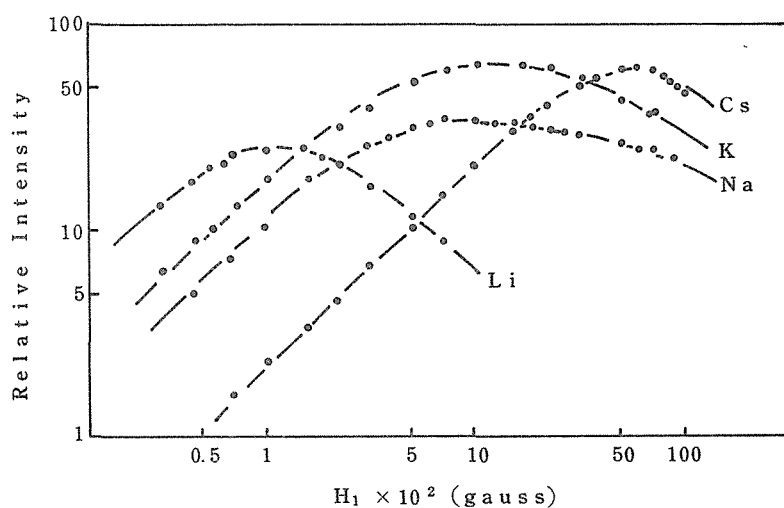


図1. 酢酸塩結晶中のメチルラジカル ( $M_I = +\frac{3}{2}$ ) のマイクロ波パワー飽和特性

表 2 酢酸塩結晶中のメチルラジカル ( $M_I = +\frac{3}{2}$  line) の飽和因子

Host crystal	$T_1 \cdot T_2$ (sec <sup>2</sup> )	$T_1$ (sec)	$T_2$ (sec)	$T_1 / T_2$	a
CH <sub>3</sub> COOLi · 2H <sub>2</sub> O	$2.5 \times 10^{-11}$	$6.2 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-8}$	$10^4$	1.0
CH <sub>3</sub> COONa · 3H <sub>2</sub> O	$2.1 \times 10^{-12}$	$3.6 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-6}$	2	0.02
CH <sub>3</sub> COOK / H <sub>2</sub> O	$1.7 \times 10^{-12}$	$4.6 \times 10^{-6}$	$7.7 \times 10^{-7}$	6	0.05
CH <sub>3</sub> COOCs · xH <sub>2</sub> O (x < 0.5)	$7.2 \times 10^{-15}$	$7.9 \times 10^{-8}$	$9.1 \times 10^{-8}$	1	H

a ; Castner's parameter      H ; Homogeneous line

## 論文審査の結果の要旨

近年ENDOR, ELDORなどの二重共鳴の発展により, 緩和機構の解明が重要になりつつある。固体中の常磁性種の緩和については色中心, 捕捉電子および原子に関して多くの研究があり, また溶液中のフリーラジカルについてもよく行われている。しかし結晶中に捕捉されたフリーラジカルについての研究は殆んどない。

本研究は主としてアルカリ金属の酢酸塩を77°Kで $\gamma$ 線照射し, 生成ラジカル種を同温度でESRにより検出同定し, 放射線分解過程を検討するとともに, そのうちのメチルラジカル( $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ )について超微細結合定数, 線形, マイクロ波飽和特性および常磁性緩和の測定をとおりして,  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ の構造, マトリックスとの相互作用の性質などに関する研究を行ったものである。

$\gamma$ 線照射により $\text{CH}_3\text{COO}^{2-}$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COO}^-$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\text{CO}_2^-$ 等のラジカルが検出されたが, その生成割合は各アルカリ金属塩により異なり,  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ と $\text{CH}_3\text{COO}^{2-}$ とはLi塩においては共存したが, その他の塩では共存せず, また $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ を生成する塩も無水にするとCs塩を除いて $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ を生成しなかった。 $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ の $g$ 値はいずれも略2.0023で, 水素原子の等方性超微細分裂定数は21~23ガウスで金属イオンの半径が小さい程減少した。 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ 塩の場合 $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ のシグナルは4.2°Kで等強度の4本線となった。線形はLi, Na, K塩でガウス型, Cs塩でローレンツ型であった。マイクロ波飽和特性を測定しCastnerの方法により緩和時間を求めた。 $T_1$ は $10^{-4} \sim 10^{-8}$  secで $\text{Li} > \text{Na} \approx \text{K} > \text{Cs}$ 塩の順であり,  $T_2$ は $10^{-6} \sim 10^{-8}$  secで $\text{Li} < \text{Na} \approx \text{K} > \text{Cs}$ 塩の順であった。これらのことから酢酸塩中の $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ はマトリックスと電荷移動型の相互作用を行っており, その大きさはCs, K, Na, Li塩の順で大きくなる, また $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ の分子運動に対する束縛もこの順で大きくなると結論した。緩和機構はLi, Na, K塩では $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ 内の超微細相互作用の異方性項の寄与が主で,  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ の対称軸の反転運動が関与しており, またCs塩では $T_1 = T_2 \approx 10^{-8}$  secという極めて小さい値で, これは $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ の不対電子がCsイオンとの間にFermi contactをし, かつ $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ の運動が自由であるためにContactの時間変動の寄与が大であることによる。緩和時間をもとに $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ の運動の相関時間を推定した。

以上アルカリ金属酢酸塩を系統的に取扱い, 多くの興味ある事実を見出し, その考察から新しい知見を得, この分野の研究の進展に寄与した。よって久保田省三提出の論文は学位論文として合格と認める。